

JAPANESE

[JP,09-115904,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE DESCRIPTION OF
DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the production method of the oxide film used for the gate insulator layer of an MOS transistor, the tunnel insulator layer of a flash memory, etc., and the production equipment of an oxide film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many research and development are furthered about detailed-izing of a semiconductor device, high integration, and advanced features. Progress of the detailed-ized technology of the insulated-gate electric field effect type semiconductor device called especially MOSFET is better [****], and is **. MOS is a metal. (Metal) - oxide (Oxide) - semiconductor (Semi-conductor) An initial is taken.

[0003] Oxides (insulator), such as oxidization silicon, are formed as a gate oxide (gate insulator) on a semiconductor substrate, a metal or a semiconductor etc. which acts as a gate electrode is formed on it, and an MOS transistor controls the conductivity of the semiconductor of a ground by controlling the potential of this gate electrode.

[0004] Moreover, if the semiconductor film (this is called floating gate) which became independent electrically is formed, an insulator layer is again formed on it and a gate electrode (this is called control gate) is prepared on a gate oxide, it is known that it can be used as an element of a nonvolatile memory. Usually, it is marketed as EPROM or an EEPROM.

[0005] The writing/elimination of memory which has such structure are making the floating gate carry out accumulation discharge of the charge using the tunnel effect. Therefore, the property required of the gate oxide film under the floating gate of EEPROM (tunnel oxide film) is that a charge can come and go through a tunnel oxide film, in order to make rewriting possible [in order to make it nonvolatile, insulate a floating gate from a silicon substrate electrically, and].

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the property which is physically contradictory is required of a tunnel oxide film as mentioned above, MOSFET which has the floating gate has many troubles resulting from a gate insulator layer. If rewriting is repeated, so-called "window narrow INGU" to which the difference of the threshold voltage value at the time of writing and elimination decreases gradually, the so-called "erratic erase" to which the threshold voltage value which suited the predetermined value at the time of elimination decreases rapidly, etc. will arise. Finally, a tunnel insulator layer deteriorates by electric-field stress, it results in dielectric breakdown, and the number of times of rewriting is restricted.

[0007] A film will be destroyed, if it originates in the capture ranking of a carrier charge existing, the electron hole generated in the gate insulator layer film is accumulated and it reaches into a gate insulator layer that the number of times of writing / elimination of EEPROM is restricted at a certain constant rate. That is, in order that the carrier of a high energy may pass through the inside of an insulator layer (usually oxidization silicon), combination between the atoms in an insulator layer is cut, and defects,

such as a trap level, are formed. Once such a defect is formed, a carrier moves easily through here, the charge accumulated at the floating gate escapes, the reliability of storage maintenance is fallen remarkably, and it does not operate not only as stripes but as storage, and is *****.

[0008] The purpose of this invention cancels an above-mentioned trouble, and can form the gate insulator layer which was excellent in reliability. It is in offering the production method of an oxide film, and the production equipment of an oxide film.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to cancel an above-mentioned trouble, the composition of the production method of the oxide film concerning this invention The oxidization process which oxidizes a silicon film while supplying a steam in a chamber, After this oxidization process, it has the process which changes the inside of a chamber into a reduced pressure state, and the nitriding process which nitrides the oxidized silicon film while supplying the gas which has nitridation in the aforementioned chamber, and concentration of the water at the time of the aforementioned nitriding process is set to 1 ppm or more 10 ppm or less.

[0010] Moreover, it has the chamber for heat-treating the production equipment of the oxide film concerning this invention invention, in order to carry out the above-mentioned process, a heating means heat the inside of the aforementioned chamber, the atmosphere control means that supply a gas in the aforementioned chamber and control atmosphere, a steam supply means supply a steam in the aforementioned chamber, the reduced-pressure means which change the aforementioned chamber into a reduced-pressure state, and a means supply the gas which it has in nitridation in the aforementioned chamber.

[0011]

[Function] A non-coupling hand will be buried with nitrogen, or the Si-H combination and Si-OH combination in an oxidization silicon film will nitride or oxidize, the silicon-oxide film which oxidizing [thermally]-method-formed membranes will be changed to Si^{**}N or $\text{Si}_2 = \text{N-O}$ combination, if heat-treatment of 900 degrees C or more is performed in N_2O atmosphere or NO atmosphere, and the hydrogen in an oxidization silicon film decreases.

[0012] In this invention invention, in order to form a silicon-oxide film, a wet oxidation style is adopted (in meaning of the wide sense containing a hydrogen-burning oxidation style), and the concentration of water is in a high state and oxidizes silicon. What is necessary is just to set concentration of the water in the chamber in this case to 1000 ppm or more. Moreover, it is desirable, when nitrogen is supplied in a chamber and atmosphere control is beforehand carried out before an oxidization process. In this case, it is desirable when oxygen makes it mix several %- several 10% into nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0013] The oxidized silicon film is nitrided supplying a dinitrogen oxide (N_2O) or a nitrogen monoxide (NO) in a chamber, in order to nitride the oxidized silicon film. In this case, concentration of water is made smaller than the time of an oxidization process, and it is made for the concentration of water to be set to 1 ppm or more 10 ppm or less. For this reason, after an oxidization process is completed, the inside of a chamber is changed into a reduced pressure state, and the concentration of water is lowered.

[0014] As mentioned above, by heat-treating in a part for a low water flow, N_2O , or NO atmosphere In order to bury the non-coupling hand in a silicon oxide with nitrogen, or for Si-H combination and Si-OH combination to fully nitride or oxidize and to change to Si^{**}N or $\text{Si}_2 = \text{N-O}$ combination, Since the oxygen which ran short [which ran short and Si^{**}N -joined together] is suppliable, composition of an oxidization silicon film can be brought close to a stoichiometry, and a film with few defects can be obtained.

[0015] Although it is dependent on the property, heat-treatment temperature, N_2O concentration, etc. of an oxidization silicon film, when the nitrogen of 1 - 5 atom % makes 0.1 to 10 atom %, and a representation target contain the time of the heat-treatment in N_2O atmosphere in a silicon oxide, it is desirable as a gate insulator layer.

[0016] Moreover, specifically, the oxide-film production equipment for carrying out the above-mentioned process has the composition shown in drawing 2 . As shown in drawing 2 , in the chamber (coil 217) for heat-treating, the heating means (heater 218) and the reduced pressure means (exhaust air

system 212) are established. Furthermore, the steam supply means (a bubbler 219, hydrogen-burning burner 220) and a means (nitriding treatment gas supply system 221) to supply the gas (N₂ O, NO) which has nitridation are established.

[0017] In case silicon is oxidized, a bubbler 219 or the hydrogen-burning burner 220 is used, and a steam is supplied to a coil 217. A bubbler 219 heats purity in the coil 217 exterior, generates a steam, makes argon gas contain the steam concerned, and is supplied to a coil 21. On the other hand, the hydrogen-burning burner 220 is nitrogen-gas-atmosphere mind in the coil 217 interior, burns oxygen and hydrogen and generates a steam. Furthermore, the hydrogen-burning burner 220 can supply dryness nitrogen gas and dryness oxygen gas in a coil 217.

[0018]

[Example] this invention is explained to drawing 1 - drawing 3 in detail based on the example of illustration.

[0019] [Example 1] this example applies this invention to the production process of EEPROM, drawing 1 is explanatory drawing of the production process of EEPROM, and drawing 2 is the conceptual diagram of oxide-film production equipment.

[0020] As shown in drawing 1 (A), by the well-known LOCOS method, high impurity concentration forms the field oxide film 102 alternatively in thickness of 0.6-1 micrometer, and forms an element division field in the front face of the silicon wafer 101 of the P type which is about [1015cm -] three. Next, as shown in drawing 1 (B), the tunnel insulator layer 103 is formed in the field which has exposed the silicon wafer 101 at the thickness of 20nm.

[0021] In order to form the tunnel insulator layer 103, the oxide-film production equipment shown in drawing 2 is used. As shown in drawing 2, as for oxide-film production equipment, the airtight is continuously connected by gate valves 205-207 possible [maintenance], respectively, as for cassette carrying-in / taking-out room 201, the wafer transfer room 202, the load lock chamber 203, and the oxidation reaction room 204.

[0022] Cassette carrying-in / taking-out rooms 201 are the locus for carrying in and taking out the cassette C which contains Wafer W from the equipment outside, and the cassette elevator 208 which it can go up and down freely is formed. Furthermore, the exhaust air system 209 and the gas supply systems 210, such as a vacuum pump, are connected for atmosphere control.

[0023] The robot arm 211 for the wafer transfer room 202 transporting Wafer W to the wafer transfer room 202 from cassette carrying-in / taking-out room 201 is formed. Furthermore, the exhaust air system 212 and the gas supply systems 213, such as a vacuum pump, are connected for atmosphere control.

[0024] The boat elevator 214 which can go up and down freely in the load lock chamber 203, the exhaust air systems 215, such as a vacuum pump for atmosphere control, and N₂ The gas supply system 216 for supplying gas is formed.

[0025] The heater 218 for heating the inside of the coil 217 which consists of the quartz for oxidizing, and a coil 217 is formed in the oxidation reaction room 204. Furthermore, the nitriding treatment gas supply system 221 for supplying the bubbler 219 for supplying a steam to a coil 217, the hydrogen-burning burner 220 which burns oxygen and hydrogen under nitrogen-gas-atmosphere mind, and generates a steam, and nitriding treatment gas, and the exhaust air system 222 are formed, respectively. In addition, the H₂ O concentration in a coil 217 can be adjusted now in 3ppb-50% with a bubbler 219 and the hydrogen-burning burner 220.

[0026] In order to form the tunnel insulator layer 103, two or more wafers W of the state of drawing 1 (A) are contained to Cassette C, it lays on the cassette elevator 208 in cassette carrying-in / taking-out room 201, and the door of cassette carrying-in / taking-out room 201 is shut. Moreover, a gate valve 205 - a gate valve 207 are closed, and it is made not to break the airtight of the wafer transfer room 202, the oxidation reaction room 204, and a gate valve 205. Under the present circumstances, cassette carrying-in / taking-out room 201 is made into the vacua of about 10 to 6 Torrs with a vacuum pump 209, and the wafer transfer room 202 is made into the vacua of about 10 to 8 Torrs by the exhaust air system 212, by "50", the oxidation reaction room 204 is made into the vacua about 10-10 Torr, and the atmosphere

between cassette carrying-in / taking-out room 201 - the oxidation reaction room 204 is held.

[0027] And the gate valve 205 between cassette carrying-in / taking-out room 201 and the wafer transfer room 202 is opened, by the robot arm 211, the one-sheet wafer W is picked out from Cassette C, it transports to the wafer transfer room 202, and a gate valve 205 is shut. And the gate valve 206 between the wafer transfer room 202 and the load lock chamber 203 is opened, and Wafer W is contained on Boat B. If the robot arm 211 returns to the wafer transfer room 202, a gate valve 206 will be shut, a gate valve 205 will be opened, and the wafer W in Cassette C will be taken out by the robot arm 211.

[0028] The above work is repeated and Wafer W is transported to the cassette C in the load lock chamber 203 from the boat B in cassette carrying-in / taking-out room 201. In addition, whenever Wafer W is transported, the cassette elevator 208 moves up and down and the robot arm 211 has come to be able to do the predetermined wafer W ejection and installation. In addition, the during-this-period and gas supply systems 209 and 212 to N₂ Gas may be supplied and the inside of cassette carrying-in / taking-out room 201 and the cassette transfer room 202 may be made into nitrogen-gas-atmosphere mind, respectively.

[0029] After the wafer W of predetermined number of sheets is contained by Boat B, nitrogen gas is supplied to the load lock chamber 203 from the gas supply system 216, and between the wafers W contained by Boat B is made into nitrogen-gas-atmosphere mind. And a gate valve 207 is opened, a boat elevator 214 is raised, and Boat B is installed in the coil 217 of the oxidation reaction room 204.

[0030] Drawing 3 is explanatory drawing of oxidization / nitriding process within a coil 217, and a horizontal axis is a time-axis. As shown in drawing 3, at the time of loading, heating the inside of a coil 217 gradually, at a heater 218, super-dryness nitrogen gas and super-dryness oxygen gas are simultaneously supplied in a coil 217 from the hydrogen-burning burner 220, and an oxygen density makes it to several % - about 30% into nitrogen-gas-atmosphere mind, and it is made the super-dryness whose steam concentration is about 10ppb. If wafer W temperature rises to oxidation reaction temperature, i.e., the temperature which is about 800-1200 degrees C, the temperature will be held, and it is the super-dryness N₂. Gas and super-dryness O₂ Supply of gas is stopped. In addition, in this example, wafer W temperature is raised to 900 degrees C.

[0031] Next, super-dryness oxygen gas is again supplied from the hydrogen-burning burner 220, Ar gas which contains water from a bubbler 219 is supplied further, and wet oxidization of the front face of a silicon wafer 101 is carried out. A silicon-oxide film is formed in the front face of a silicon wafer 101 at the thickness of 10nm. In this oxidization process, the concentration of H₂ O is held to about 500-10000 ppm. Concentration of H₂ O is set to 1000 ppm in this example.

[0032] After oxidization process, with the temperature in a coil 217 held, the inside of a coil 217 is pulled to the vacuum of ten to 4 Pa by the exhaust air system 222, and the concentration of H₂ O is reduced. And N₂ O gas is supplied from the nitriding treatment gas supply system 221, by the bubbler 219, Ar gas containing a steam is supplied and H₂ O concentration is maintained to about 3-10 ppm in the meantime. In this example, H₂ O concentration is maintained to 3 ppm. Consequently, a silicon-oxide film is nitrided in N₂ O atmosphere, and a silicon oxidization nitride is formed.

[0033] In addition, in order to obtain the suitable film for the tunnel insulator layer 103 (gate insulator layer), it is [a nitrogen atom] good in a silicon oxide to carry out 1-5 atomic-ratio content. What is necessary is just to adjust the rate of nitriding of a silicon oxide suitably at N₂ O concentration, heating time, and heating temperature, since the rate by which a silicon oxide is nitrided becomes large so that heating time is so long that heating temperature is so high that N₂ O concentration is large. Moreover, in case a silicon oxide is nitrided, it is also possible to use NO instead of N₂ O.

[0034] After annealing process (nitriding process), wafer W temperature is lowered gradually, with the atmosphere at the time of annealing maintained (unloading). The tunnel insulator layer 103 is formed through the above process. (Drawing 1 (B))

[0035] If the temperature of Wafer W descends moderately, Boat B will be transported to the load lock chamber 203 from the oxidation reaction room 204 by the boat elevator 214. And work contrary to the work which transported Wafer W to Boat B from Cassette C is done, and the wafer W with which the tunnel insulator layer 103 was formed of the robot arm 211 is contained to the cassette C in cassette

carrying-in / taking-out room 201. Cassette carrying-in / taking-out room 201 is changed into an atmospheric pressure state, and Cassette C is taken out.

[0036] Next, the polycrystal silicon film 104 of P type is formed in thickness of 50nm on the front face of the tunnel insulator layer 103. Again, the silicon-oxide film 105 is formed in the thickness of 10-50nm by the oxidizing [thermally] method. in this case, the equipment shown in drawing 2 -- using it -- a bubbler 219 -- using it -- a wet oxidation style -- or what is necessary is just to form the silicon-oxide film 105 by the hydrogen-burning oxidation style using the hydrogen-burning burner 220 Or you may form ONO ***** which has the three-tiered structure which consists of an oxidization silicon film, a silicon nitride film, and an oxidization silicon film instead of the silicon-oxide film 105. Next, the polycrystal silicon film 106 of a phosphorus dope is formed in 300nm in thickness. (Drawing 1 (C)) .

[0037] The polycrystal silicon film 104, the silicon-oxide film 105, and the polycrystal silicon film 106 are *****ed, respectively, and a floating gate 107, the insulator layer 108 between silicon, and the control gate 109 are formed. And with the method ion-implantation of rotation slanting, the impurity ion which gives n type conductivity is poured in, and the source 110 and a drain 111 are formed in a self-adjustment target. (Drawing 1 (D)) . Furthermore, an electrode required for the source 110 and a drain 1 is formed. Or especially when using the source 110 and a drain 111 as wiring, it is not necessary to form wiring with metal wiring etc. Thus, an EEPROM element is formed.

[0038] It is N₂ in order to produce the tunnel insulator layer 103 in this example. H₂O concentration was set to 1000 ppm in atmosphere, and wet oxidization of the silicon film was carried out, next the silicon oxide is nitrided by N₂ O by part for the low water flow whose H₂ O concentration is 3 ppm. In order that the tunnel insulator layer 103 of this example may evaluate, the silicon oxidization nitride which oxidization process and annealing process were changed in H₂ O concentration, and produced it is evaluated. Here, to the hydrogen concentration of 3 ppm of annealing process, and 1000 ppm, the H₂ O concentration of oxidization process was changed, the film was formed, and the defect density (cm⁻²) of these silicon oxidization nitrides was measured. In addition, in order to distinguish a silicon oxidization nitride by H₂ O concentration, it writes like a film (H₂ O concentration of the H₂ O concentration / annealing process of oxidization process). For example, the tunnel insulator layer 103 of this example example is expressed as a film (1000 ppm / 3 ppm).

[0039] The film whose hydrogen concentration of annealing process is 1000 ppm becomes large gradually in defect density in connection with oxidization process H₂ O concentration becoming large. For example, by the film (3ppb / 1000 ppm), it is 0.5cm⁻², and will increase about [0.8cm⁻² -] to two by the film (100 ppm / 1000 ppm).

[0040] On the other hand, as for the film whose hydrogen concentration of annealing process is 3 ppm, according to defect density becoming small in the steam concentration of oxidization process by becoming small rather than the film whose hydrogen concentration of annealing process is 1000 ppm, defect density decreased irrespective of the hydrogen concentration of oxidization process mostly. For example, although it is about [0.6cm⁻² -] two by the film (3ppb / 3 ppm) film and is about [0.3cm⁻² -] two by the film (100 ppm / 3 ppm) film, it can be referred to as 0.1cm⁻² by the film (1000 ppm / 3ppb) film of this example example.

[0041] In oxidization process, although this has effective existence of H₂ O in order to obtain a reliable insulator layer, it shows degrading the property of an oxide film in H₂ O existing in the nitriding process. At an annealing process, since temperature falls, if H₂ O exists, oxidization will not be made good and H₂ O and OH basis will remain in an oxide film. At this example, it is in an annealing process. It is ***** to make concentration of H₂ O low, and to obtain a silicon oxidization nitride with few defects by N₂O, in order to nitride and oxidize the non-coupling in an oxide film, Si - H coupling, and Si-OH combination. Such a silicon oxidization nitride is suitable for the tunnel insulator layer 103.

[0042] [Example 2] Although the wet oxidation style was adopted and the front face of a silicon wafer 101 was oxidized in the example 1 when producing the tunnel insulator layer 103, this example adopts a hydrogen-burning oxidation style, and oxidizes silicon wafer 101. Also by this example, the oxide-film production equipment shown in drawing 2 is used, and the tunnel insulator layer 103 is produced according to process drawing shown in drawing 3 .

[0043] In this example, a steam is supplied with the hydrogen-burning burner 220 in oxidization process. In this case, concentration of H₂O is made into 35% by the number - about 10% of numbers, and this example. After an oxidization process, steam concentration is maintained to 3 ppm, it anneals in N₂O or NO atmosphere, a silicon oxide is nitrated, and a silicon oxidization nitride is obtained.

[0044] The tunnel insulator layer 103 of a twist of this example can improve a TDDB (dielectric breakdown with the passage of time) property to a dry oxidation style, and can improve the TDDB life over electric field by about several 10 times.

[0045] Although the above-mentioned example explained the tunnel oxide film of an EEPROM element, it is also possible to apply to the ONO film of an EEPROM element and the gate electrode of an MOS transistor.

[0046]

[Effect of the Invention] After forming a silicon oxide by the wet oxidation style, in this invention in N₂O atmosphere And since water concentration produced the silicon oxidization nitride as it heat-treated by 1 ppm or more 10 ppm or less, Since Si-H combination and Si-OH combination by which the non-coupling hand in a silicon-oxide film and combination are weak, and it is simply divided by the hot carrier are transposed to the Si⁺N combination with a firm combination, Si₂=N-O combination, etc., The resistance over a hot carrier is high, and since the oxide film which can prevent degradation and aging of a property can be obtained, a reliable gate insulator layer (tunnel insulator layer) is producible.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-115904

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/318		H 0 1 L 21/318	C
	21/31		21/31	E
	21/316		21/316	S
	27/115		27/10	4 3 4

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-291764

(22) 出願日 平成7年(1995)10月14日

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半

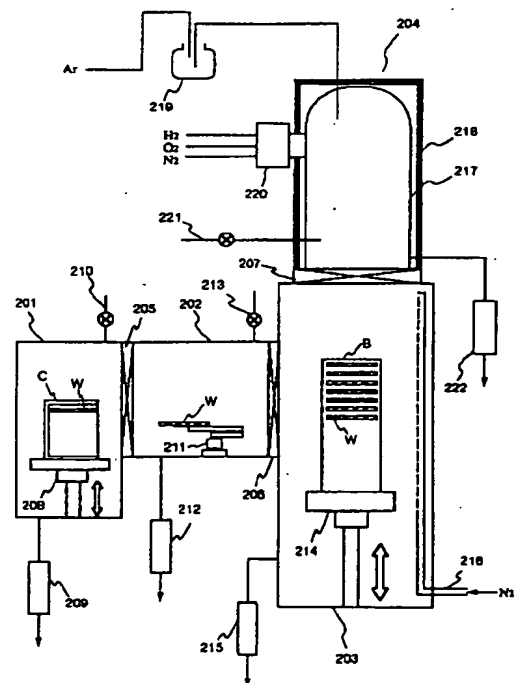
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 酸化膜の作製方法及び酸化膜の作製装置

(57) 【要約】

【目的】 信頼性の優れたゲート絶縁膜を提供する。

【構成】 ヒータ218によりウェハWを加熱しながら、水素燃焼バーナ220により、乾燥窒素ガス及び乾燥酸素ガスを反応管217内に供給して、雰囲気を制御する。シリコンを酸化する際には、バブラ219を使用して水を1000ppm濃度の濃度で供給し、水素燃焼バーナ220から酸素を供給して、シリコンをウェット酸化する。次に、排気系212により減圧状態にしたのちに、バブラ219により水の濃度を3ppmに保持しながら、窒化処理ガス供給系221から一酸化二窒素を供給して、酸化シリコンを窒化させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】シリコン膜を酸化する酸化工程と、
該酸化工程の後に、チャンバ内を減圧状態にする工程と、

前記チャンバに窒素化作用を有する気体を供給しながら、酸化されたシリコン膜を窒化する窒化工程とを有する酸化膜の作製方法において、

前記窒化工程時の水の濃度を 1 ppm 以上 10 ppm 以下とすることを特徴とする酸化膜の作製方法。

【請求項 2】請求項 1 において、前記酸化工程時のチャンバ内の水の濃度は 1000 ppm 以上とすることを特徴とする酸化膜の作製方法。

【請求項 3】請求項 1 において、前記窒化作用を有する気体は、一酸化窒素又は一酸化二窒素とすることを特徴とする酸化膜の作製方法。

【請求項 4】加熱処理をおこなうチャンバ内に、シリコン表面を有する基板を設置する工程と、

前記チャンバ内に窒素を供給しながら、前記シリコン表面を所定の温度に昇温する工程と、

前記チャンバ内に水を含有する不活性気体と酸素とを供給しながら、前記シリコン表面を酸化する酸化工程と、
該酸化工程の後に、前記チャンバ内を減圧状態にする工程と、

前記チャンバに窒化作用を有する気体を供給しながら、酸化されたシリコンを窒化する窒化工程とを有する酸化膜の作製方法において、

前記酸化工程時の水の濃度を 500 ppm 以上とし、前記窒化工程時の水の濃度を 1 ppm 以上 10 ppm とすることを特徴とする酸化膜の作製方法

【請求項 5】加熱処理をおこなうチャンバ内に、シリコン表面に有する基板を設置する工程と、

前記チャンバ内に窒素を供給しながら、前記シリコン表面を所定の温度に昇温する工程と、

前記チャンバ内において、窒素雰囲気中で水素と酸素を燃焼して水蒸気を供給しながら、前記シリコン表面を酸化する酸化工程と、

該酸化工程の後に、前記チャンバ内を減圧状態にする工程と、

前記チャンバに窒化作用を有する気体を供給しながら、酸化されたシリコン膜を窒化する窒化工程とを有する酸化膜の作製方法において、

前記酸化工程時の水の濃度を 500 ppm 以上とし、前記窒化工程時の水の濃度を 1 ppm 以上 10 ppm 以下とすることを特徴とする酸化膜の作製方法

【請求項 6】請求項 4 又は請求項 5 において、前記昇温工程時に酸素を供給することを特徴とする酸化膜の作製方法。

【請求項 7】請求項 4 又は請求項 5 において、前記窒化作用を有する気体は、一酸化窒素又は一酸化二窒素とすることを特徴とする酸化膜の作製方法。

2

【請求項 8】加熱処理するためのチャンバと、

前記チャンバ内を加熱するための加熱手段と、

前記チャンバ内に気体を供給して、雰囲気気を制御する雰囲気制御手段と、

前記チャンバ内に、水蒸気を供給する水蒸気供給手段と、

前記チャンバを減圧状態にする減圧手段と、

前記チャンバ内に一酸化窒素を供給する手段と、を有することを特徴とする酸化膜の作製装置。

10 【請求項 9】請求項 8 において、前記水蒸気供給手段は、前記チャンバ外部で純粋を加熱して水蒸気を発生させ、当該水蒸気を含有させた不活性気体を前記チャンバに供給することを特徴とする酸化膜の作製装置。

【請求項 10】請求項 8 において、前記水蒸気供給手段は、窒素雰囲気中で酸素と水素を燃焼させて水蒸気を発生することを特徴とする酸化膜の作製装置。

【請求項 11】請求項 8 において、前記雰囲気制御手段は、窒素、酸素を前記チャンバ内に供給することを特徴とする酸化膜の作製装置。

20 【請求項 12】請求項 8 において、前記窒化作用を有する気体は、一酸化窒素又は一酸化二窒素とすることを特徴とする酸化膜の作製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、MOS トランジスタのゲート絶縁膜、フラッシュメモリのトンネル絶縁膜等を使用される酸化膜の作製方法及び酸化膜の作製装置に関するものである。

【0002】

30 【従来の技術】半導体素子の微細化、高集積化および高機能化に関して、多くの研究開発が進められている。特に MOS FET と呼ばれる絶縁ゲート電界効果型半導体素子の微細化技術の進歩は目ざましい。MOS とは、金属 (Metal) - 酸化物 (Oxide) - 半導体 (Semi-conductor) の頭文字を取ったものである。

【0003】MOS トランジスタは、半導体基板の上にゲート酸化物 (ゲート絶縁物) として、酸化珪素等の酸化物 (絶縁物) が形成され、その上にゲート電極として作用する金属あるいは半導体等が設けられ、このゲート電極の電位を制御することによって、下地の半導体の導電性を制御するものである。

【0004】また、ゲート酸化物の上に、電気的に独立した半導体膜 (これをフローティングゲートという) を形成し、その上に再び絶縁膜を形成して、ゲート電極 (これをコントロールゲートという) を設けると不揮発性メモリの素子として使用できることが知られている。通常、EPROM あるいは EEPROM として市販されているものである。

50 【0005】このような構造を有するメモリの書き込み／消去は、トンネル効果を利用して、浮遊ゲイトに電荷

3

を蓄積放出させている。従って、EEPROMの浮遊ゲイトの下のゲイト酸化膜（トンネル酸化膜）に要求される特性は、不揮発性にするために浮遊ゲイトを電氣的にシリコン基板から絶縁させ、かつ書換え可能にするために、トンネル酸化膜を介して電荷の往来できることである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように、トンネル酸化膜は物理的に矛盾する性質を要求されるため、フローティングゲイトを有するMOSFETはゲイト絶縁膜に起因する問題点が多い。書換えを繰り返すと、書き込み時と消去時のしきい電圧値の差が徐々に減少する、所謂「ウィンド・ナローイング」や、消去時に、所定の値にあったしきい電圧値が急激に減少する、所謂「エラティック・イレース」等が生ずる。最終的には、トンネル絶縁膜は電界ストレスにより劣化して、絶縁破壊に至り、書換えの回数が制限される。

【0007】 EEPROMの書き込み・消去回数が制限されるのは、ゲイト絶縁膜中に、キャリア電荷の捕獲順位が存在することに起因し、ゲイト絶縁膜中で発生した、正孔が蓄積されて、ある一定量に達すると膜が破壊される。すなわち、高エネルギーのキャリアが絶縁膜（通常は酸化珪素）の中を通過するために、絶縁膜中の原子間の結合が切断されて、トラップ準位等の欠陥が形成される。一度、このような欠陥が形成されると、ここを通じてキャリアが容易に移動して、フローティングゲイトに蓄積されていた電荷が逃げてしまい、記憶保持の信頼性を著しく低下してしまのみでなく、記憶装置として動作しなくなってしまう。

【0008】 本発明の目的は、上述の問題点を解消して、信頼性の優れたゲイト絶縁膜を形成し得る。酸化膜の作製方法及び酸化膜の作製装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上述の問題点を解消するために、本発明に係る酸化膜の作製方法の構成は、チャンバ内に水蒸気を供給しながら、シリコン膜を酸化する酸化工程と、該酸化工程の後に、チャンバ内を減圧状態にする工程と、前記チャンバに窒化作用を有する気体を供給しながら、酸化されたシリコン膜を窒化する窒化工程とを有し、前記窒化工程時の水の濃度を1ppm以上10ppm以下とする。

【0010】 また、上記の工程を実施するために、本発明に係る酸化膜の作製装置は、加熱処理するためのチャンバと、前記チャンバ内を加熱する加熱手段と、前記チャンバ内に気体を供給して、雰囲気気を制御する雰囲気制御手段と、前記チャンバ内に水蒸気を供給する水蒸気供給手段と、前記チャンバを減圧状態にする減圧手段と、前記チャンバ内に窒化作用を有する気体を供給する手段と、を有する。

4

【0011】

【作用】 熱酸化法成膜した酸化シリコン膜を N_2O 雰囲気又は NO 雰囲気中で900℃以上の加熱処理をおこなうと、窒素によって不対結合手が埋められたり、酸化珪素膜中の $Si-H$ 結合や $Si-OH$ 結合が窒化あるいは酸化され、 $Si \equiv N$ 、あるいは $Si_2 = N-O$ 結合に変化し、酸化珪素膜中の水素は減少する。

【0012】 本発明では、酸化シリコン膜を形成するには、ウェット酸化法（水素燃焼酸化法を含む広義の意味で）を採用して、水の濃度が高い状態で、シリコンを酸化する。この際のチャンバ内の水の濃度は1000ppm以上とすればよい。また、酸化工程の前に、チャンバ内に窒素を供給して、予め雰囲気制御をすると望ましい。この際に、窒素雰囲気中に、酸素が数%～数10%混入させると好ましい。

【0013】 酸化されたシリコン膜を窒化するには、チャンバ内に一酸化二窒素（ N_2O ）又は一酸化窒素（ NO ）を供給しながら、酸化されたシリコン膜を窒化する。この際に、水の濃度を酸化工程時よりも小さくして、水の濃度が1ppm以上10ppm以下になるようにする。このため、酸化工程が終了した後にチャンバ内を減圧状態にして、水の濃度を下げておく。

【0014】 上記のように、低水分、 N_2O 又は NO 雰囲気中で加熱処理することにより、酸化シリコン中の不対結合手が窒素によって埋められたり、 $Si-H$ 結合や $Si-OH$ 結合が十分に窒化あるいは酸化されて、 $Si \equiv N$ 、あるいは $Si_2 = N-O$ 結合に変化するため、 $Si \equiv N$ 結合、あるいは不足した酸素を補うことができるため、酸化珪素膜の組成を化学量論比に近づけることができ、欠陥の少ない膜を得ることができる。

【0015】 N_2O 雰囲気における加熱処理の時間は、酸化珪素膜の特性・加熱処理温度・ N_2O 濃度等に依存するが、酸化シリコン中に0.1～10原子%、代表的には、1～5原子%の窒素が含有せしめるとゲイト絶縁膜として好ましい。

【0016】 また、上記の工程を実施するための酸化膜作製装置は、具体的には、図2に示す構成を有する。図2に示すように、加熱処理するためのチャンバ（反応管217）において、加熱手段（ヒータ218）、減圧手段（排気系212）が設けられている。さらに、水蒸気供給手段（バブラ219、水素燃焼バーナ220）、窒化作用を有する気体（ N_2O 、 NO ）を供給する手段（窒化処理ガス供給系221）が設けられている。

【0017】 シリコンを酸化する際には、バブラ219、又は水素燃焼バーナ220を使用して、水蒸気を反応管217に供給する。バブラ219は、反応管217外部で純粋を加熱して水蒸気を発生させ、当該水蒸気をアルゴンガスに含有させて、反応管217に供給する。他方、水素燃焼バーナ220は、反応管217内部で窒素雰囲気中で、酸素と水素を燃焼させて水蒸気を発生するよ

5

うになっている。さらに、水素燃焼バーナ220は、乾燥窒素ガス及び、乾燥酸素ガスを反応管217内に供給可能となっている。

【0018】

【実施例】本発明を図1～図3に図示の実施例に基づいて、詳細に説明する。

【0019】〔実施例1〕 本実施例は本発明をEEPROMの作製工程に応用したものであり、図1はEEPROMの作製工程の説明図であり、図2は酸化膜作製装置の概念図である。

【0020】図1(A)に示すように、公知のLOCOS法により、不純物濃度が 10^{15}cm^{-3} 程度のP型のシリコンウェハ101の表面に、フィールド酸化膜102を $0.6\sim 1\mu\text{m}$ の厚さに選択的に成膜して、素子分断領域を形成する。次に、図1(B)に示すように、シリコンウェハ101の露出している領域に、トンネル絶縁膜103を 20nm の厚さに形成する。

【0021】トンネル絶縁膜103を形成するには、図2に示す酸化膜作製装置を用いる。図2に示すように酸化膜作製装置は、カセット搬入・搬出室201、ウェハ移送室202、ロードロックチャンバ203、酸化反応室204はそれぞれゲイトバルブ205～207により気密を保持可能に、連鎖的に接続されている。

【0022】カセット搬入・搬出室201は、ウェハWを収納するカセットCを装置外部から搬入・搬出するための室であり、昇降自在なカセットエレベータ208が設けられている。更に、雰囲気制御のために、真空ポンプ等の排気系209と、ガス供給系210が接続されている。

【0023】ウェハ移送室202はウェハWをカセット搬入・搬出室201からウェハ移送室202に移送するためのロボットアーム211が設けられている。更に、雰囲気制御のために、真空ポンプ等の排気系212と、ガス供給系213が接続されている。

【0024】ロードロックチャンバ203には、昇降自在なポートエレベータ214と、雰囲気制御のための真空ポンプ等の排気系215と、 N_2 ガスを供給するためのガス供給系216とが設けられている。

【0025】酸化反応室204には、酸化反応を行うための石英から成る反応管217、反応管217内を加熱するためのヒータ218が設けられている。更に、反応管217に水蒸気を供給するためのバブラ219、窒素雰囲気下で酸素と水素を燃焼して水蒸気を発生する水素燃焼バーナ220、窒化処理ガスを供給するための窒化処理ガス供給系221、排気系222がそれぞれ設けられている。なお、バブラ219及び水素燃焼バーナ220により、反応管217内の H_2O 濃度を $3\text{ppb}\sim 50\%$ の範囲で調節することができるようになっている。

【0026】トンネル絶縁膜103を形成するには、カセットCに、図1(A)の状態のウェハWを複数枚収納

6

して、カセット搬入・搬出室201内のカセットエレベータ208上に載置して、カセット搬入・搬出室201の扉を開める。また、ゲイトバルブ205～ゲイトバルブ207を閉じて、ウェハ移送室202、酸化反応室204、ゲイトバルブ205の気密を破らないようにする。この際、真空ポンプ209により、カセット搬入・搬出室201を 10^{-6}Torr 程度の真空状態にし、また、排気系212により、ウェハ移送室202を 10^{-8}Torr 程度の真空状態にし、「50」により、酸化反応室204を 10^{-10}Torr 程度の真空状態にして、カセット搬入・搬出室201～酸化反応室204間の雰囲気保持する。

【0027】そして、カセット搬入・搬出室201とウェハ移送室202の間のゲイトバルブ205を開けて、ロボットアーム211により、カセットCから1枚ウェハWを取り出して、ウェハ移送室202に移送して、ゲイトバルブ205を閉める。そして、ウェハ移送室202とロードロックチャンバ203の間のゲイトバルブ206を開けて、ウェハWをポートBに収納する。ロボットアーム211がウェハ移送室202に戻ったら、ゲイトバルブ206を閉め、ゲイトバルブ205を開けて、ロボットアーム211によりカセットC内のウェハWを取り出す。

【0028】以上の作業が繰り返されて、ウェハWがカセット搬入・搬出室201内のポートBからロードロックチャンバ203内のカセットCに移送される。なお、ウェハWが移送される毎に、カセットエレベータ208が上下動して、ロボットアーム211が所定のウェハWを取り出し・設置できるようになっている。なお、この間、ガス供給系209、212から N_2 ガスを供給して、カセット搬入・搬出室201、カセット移送室202内をそれぞれ窒素雰囲気にしてもよい。

【0029】ポートBに所定の枚数のウェハWが収納された後に、ロードロックチャンバ203にガス供給系216から窒素ガスを供給して、ポートBに収納されているウェハW間を窒素雰囲気にする。そして、ゲイトバルブ207を開けて、ポートエレベータ214を上昇させて、ポートBを酸化反応室204の反応管217に設置する。

【0030】図3は反応管217内での酸化・窒化プロセスの説明図であり、横軸が時間軸である。図3に示すように、ローディング時には、ヒータ218により、徐々に反応管217内を加熱しながら、同時に水素燃焼バーナ220から超乾燥窒素ガス、超乾燥酸素ガスを反応管217内に供給して、窒素雰囲気中に、酸素濃度が数%～30%程度にし、かつ、水蒸気濃度が 10ppb 程度の超乾燥状態にする。ウェハW温度が酸化反応温度、即ち $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 程度の温度に上昇したら、その温度を保持して、超乾燥 N_2 ガス、超乾燥 O_2 ガスの供給を停止する。なお、本実施例では、ウェハW温度を9

7

00℃まで上昇させる。

【0031】次に、水素燃焼バーナ220から再び超乾燥酸素ガスを供給し、更に、バブラ219から水を含むArガスを供給して、シリコンウェハ101の表面をウェット酸化する。シリコンウェハ101の表面に酸化シリコン膜を10nmの厚さに形成する。この酸化過程において、H₂Oの濃度を500～10000ppm程度に保持する。本実施例では、H₂Oの濃度を1000ppmとする。

【0032】酸化過程の後に、反応管217内の温度を保持したまま、排気系222により反応管217内を10⁻⁴Paの真空にひいて、H₂Oの濃度を低下させる。そして、窒化処理ガス供給系221からN₂Oガスを供給して、この間、バブラ219により、水蒸気を含むArガスを供給してH₂O濃度を3～10ppm程度に維持する。本実施例では、H₂O濃度を3ppmに維持する。この結果、N₂O雰囲気中で酸化シリコン膜が窒化されて、シリコン酸化窒化膜が形成される。

【0033】なお、トンネル絶縁膜103（ゲイト絶縁膜）に好適な膜を得るには、酸化シリコン中に窒素原子が1～5原子パーセント含有させるとよい。N₂O濃度が大きいほど、また加熱温度が高いほど、また、加熱時間が長いほど、酸化シリコンが窒化される割合が大きくなるため、酸化シリコンの窒化の割合を、N₂O濃度、加熱時間、加熱温度で適宜に調節すればよい。また、酸化シリコンを窒化させる際に、N₂Oの代わりに、NOを使用することも可能である。

【0034】アニール過程（窒化過程）の後に、アニール時の雰囲気を持続したまま、ウェハW温度を徐々に下げる（アンローディング）。以上の工程を経て、トンネル絶縁膜103が形成される。（図1（B））

【0035】ウェハWの温度が適度に下降したら、ポートエレベータ214によりポートBを酸化反応室204からロードロックチャンバ203に移送する。そして、ウェハWをカセットCから、ポートBに移送した作業と逆の作業をして、ロボットアーム211により、トンネル絶縁膜103が形成されたウェハWをカセット搬入・搬出室201内のカセットCに収納する。カセット搬入・搬出室201を大気圧状態にして、カセットCを取り出す。

【0036】次に、トンネル絶縁膜103の表面に、P型の多結晶シリコン膜104を50nmの厚さに成膜する。再び、熱酸化法によって、酸化シリコン膜105を10～50nmの厚さに形成する。この際には、図2に示す装置を使用して、バブラ219を使用してウェット酸化法により、又は水素燃焼バーナ220を使用して水素燃焼酸化法により、酸化シリコン膜105を形成すればよい。或いは、酸化シリコン膜105の代わりに、酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化珪素膜から成る3層構造を有するONO膜を形成してもよい。次に、リンドープ

8

の多結晶シリコン膜106を厚さ300nmに形成する。（図1（C））。

【0037】多結晶シリコン膜104、酸化シリコン膜105、多結晶シリコン膜106をそれぞれエッチングして、浮遊ゲイト107、シリコン間絶縁膜108、制御ゲイト109を形成する。そして、回転斜方イオン注入法により、n型の導電性を付与する不純物イオンを注入して、ソース110、ドレイン111を自己整合的に形成する。（図1（D））。更に、ソース110、ドレイン111に必要な電極を形成する。あるいは、ソース110、ドレイン111を配線として使用する場合には、特に金属配線等で配線を形成する必要はない。このようにして、EEPROM素子が形成される。

【0038】本実施例では、トンネル絶縁膜103を作製するために、N₂雰囲気中でH₂O濃度を1000ppmにして、シリコン膜をウェット酸化して、次に、H₂O濃度が3ppmの低水分で、N₂Oにより酸化シリコンを窒化している。本実施例のトンネル絶縁膜103の評価するために、H₂O濃度を酸化過程とアニール過程とで異ならせて作製したシリコン酸化窒化膜を評価する。ここでは、アニール過程の水素濃度3ppm、1000ppmに対して、酸化過程のH₂O濃度を変えて膜を形成して、これらのシリコン酸化窒化膜の欠陥密度（cm⁻²）を計測した。なお、シリコン酸化窒化膜をH₂O濃度で区別するために、膜（酸化過程のH₂O濃度／アニール過程のH₂O濃度）のように表記する。例えば、本実施例実施例のトンネル絶縁膜103は膜（1000ppm／3ppm）と表される。

【0039】アニール過程の水素濃度が1000ppmの膜は、酸化過程H₂O濃度が大きくなるに伴って、欠陥密度が徐々に大きくなる。例えば、膜（3ppm／1000ppm）では0.5cm⁻²であり、膜（100ppm／1000ppm）では、0.8cm⁻²程度に増大してしまう。

【0040】他方、アニール過程の水素濃度が3ppmの膜は、ほぼ酸化過程の水素濃度に拘らず、アニール過程の水素濃度が1000ppmの膜よりも欠陥密度が小さくなり、また、酸化過程の水蒸気濃度が小さくなるのに従って、欠陥密度が減少した。例えば、膜（3ppm／3ppm）膜では0.6cm⁻²程度であり、膜（100ppm／3ppm）膜では0.3cm⁻²程度であるが、本実施例実施例の膜（1000ppm／3ppm）膜では0.1cm⁻²とすることができる。

【0041】このことは、酸化過程では信頼性の高い絶縁膜を得るためには、H₂Oの存在が有効であるが、窒化工程ではH₂Oが存在することで酸化膜の特性を劣化させてしまうことを示している。アニール工程では、温度が低下するため、H₂Oが存在すると、酸化が良好にされず、また、酸化膜中に、H₂OやOH基が残存してしまう。本実施例では、アニール工程では、H₂Oの

9

濃度を低くして、 N_2O により、酸化膜中の不対結合、 $Si-H$ 結合、 $Si-OH$ 結合を窒化・酸化するようにしたため、欠陥の少ないシリコン酸化窒化膜を得ることができる。このようなシリコン酸化窒化膜はトンネル絶縁膜103に好適である。

【0042】【実施例2】 実施例1ではトンネル絶縁膜103を作製する際に、ウェット酸化法を採用してシリコンウェハ101の表面を酸化したが、本実施例は水素燃焼酸化法を採用して、シリコンウェハ101酸化する。本実施例でも図2に示す酸化膜作製装置を使用して、図3に示す工程図に従って、トンネル絶縁膜103を作製する。

【0043】本実施例では、酸化過程において、水素燃焼バーナ220により、水蒸気を供給する。その場合には、 H_2O の濃度を数～数十%程度、本実施例では35パーセントとする。酸化工程の後に、水蒸気濃度を3ppmに維持して、 N_2O 又は NO 雰囲気中でアニールして、酸化シリコンを窒化させて、シリコン酸化窒化膜を得る。

【0044】本実施例のトンネル絶縁膜103は、ドライ酸化法よりもTDDB（経時絶縁破壊）特性を向上することができ、電界に対するTDDB寿命を数10倍程度向上することができる。

【0045】上記の実施例では、EEPROM素子のトンネル酸化膜に関して説明したが、EEPROM素子のONO膜や、MOSトランジスタのゲイト電極に応用することも可能である。

【0046】

【発明の効果】本発明において、酸化シリコンをウェット酸化法により形成したのちに、 N_2O 雰囲気中で、かつ

10

*水濃度が1ppm以上10ppm以下で加熱処理するようにしてシリコン酸化窒化膜を作製するようにしたため、酸化シリコン膜中の不対結合手、結合が弱く、ホットキャリアによって簡単に分断される $Si-H$ 結合や $Si-OH$ 結合が、結合の強固な $Si \equiv N$ 結合、 $Si_2 = N-O$ 結合等に置き換えられるため、ホットキャリアに対する耐性が高く、特性の劣化・経時変化を防止できる酸化膜を得ることができるため、信頼性の高いゲイト絶縁膜（トンネル絶縁膜）を作製することができる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例のEEPROM素子の作製工程の説明図である。

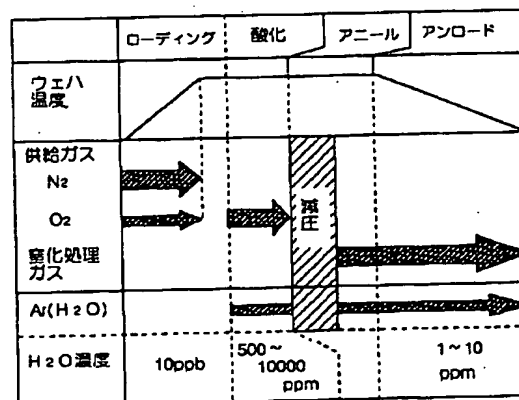
【図2】本実施例の酸化膜形成装置の概念図である。

【図3】トンネル絶縁膜の作製過程を示す説明図である。

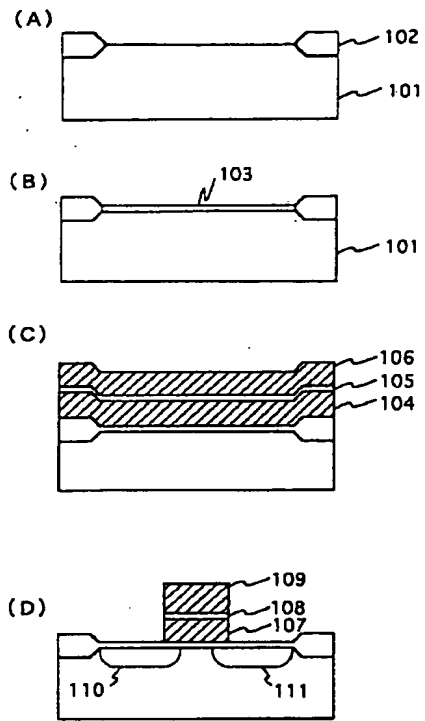
【符号の説明】

101・・・シリコンウェハ
103・・・トンネル絶縁膜
107・・・浮遊ゲイト
109・・・制御ゲイト
201・・・カセット搬入・搬出室
202・・・ウェハ移送室
203・・・ロードロックチャンバ
204・・・酸化反応室
217・・・反応管
218・・・ヒータ
219・・・バブラ
220・・・水素燃焼バーナ
221・・・窒化ガス供給系
222・・・排気系

【図3】



【図 1】



【図 2】

